

А. Ф. Гусева, М. В. Трифонова,
Н. Н. Пестерева

Уральский федеральный университет,
620000, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
Тел.: +7 (912) 637-38-16,
E-mail: anna.guseva@urfu.ru

Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама: влияние внешних факторов

Данная работа является продолжением статьи «Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама», опубликованной в предыдущем номере журнала. Исследовано влияние электрического поля и давления кислорода в газовой фазе на скорость поверхностных реакций синтеза молибдатов марганца и меди. Установлено, что для реакции синтеза молибдата меди характер зависимостей скорости синтеза и скорости поверхностной реакции от внешних параметров одинаков, что свидетельствует об определяющем вкладе поверхностной диффузии в реакционный массоперенос. Для реакции синтеза молибдата марганца зависимости скорости синтеза и скорости поверхностной реакции от внешних параметров отличаются, что свидетельствует о том, что для этой реакции поверхностная диффузия не является основным механизмом массопереноса.

Ключевые слова: массоперенос; поверхностная реакционная диффузия; поверхностные реакции; молибдаты; вольфраматы.

© Гусева А. Ф., Трифонова М. В., Пестерева Н. Н., 2016

Введение

В ряде экспериментов по изучению твердофазных реакций синтеза молибдатов и вольфраматов было замечено, что продукт реакции располагается не только в месте непосредственного контакта брикетов реагентов (диффузанта и подложки), но и вне его, на свободной поверхности брикета подложки, рис. 1.

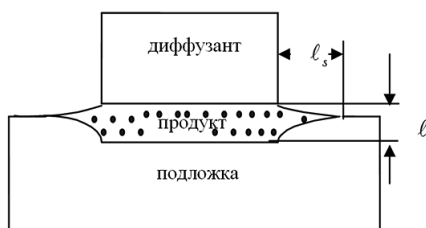


Рис. 1. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта

Это явление, а также результаты экспериментов по влиянию пористости подложки на скорость твердофазных реакций [1] побудили нас провести специальное исследование поверхностной реакционной диффузии (ПРД), основные результаты которого опубликованы нами ранее в [2–4]. Реакционная диффузия при синтезе молибдатов и вольфраматов, как и многих других сложных оксидов, включает объемный, зернограничный и поверхностный массоперенос.

Экспериментальная часть

В работе использовались CuO , MoO_3 , Mn_2O_3 (квалификации «ос.ч.»). Образцы для исследования готовили в виде брикетов прессованием и последующим спеканием. Условия спекания образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Условия спекания образцов

Вещество	Температура отжига, °C	Время отжига, час
Mn_2O_3	900	24
CuO	950	18
MoO_3	600	3

При изучении ПРД в электрическом поле использовали бруски подложки высотой 3–5 мм и таблетки диффузанта диаметром 15 мм и толщиной 1,5–2,0 мм. Поверхность реагентов тщательно шлифовали перед опытом для удаления загрязнения поверхности. Реакционную пару, имеющую постоянную толщину, вместе с платиновыми электродами помещали в алундовую ячейку, которую, в свою очередь, помещали в печь, заранее разогретую до необходимой температуры, после этого на систему подавалось постоянное напряжение от источника

С целью исследовать особенности механизма поверхностного массопереноса и оценить его вклад в реакционный поток была поставлена задача изучить влияние внешних факторов на скорость поверхностной реакции, характеризующейся длиной поверхностного слоя ℓ_s , и на скорость реакции в целом, характеризующейся толщиной слоя продукта в месте контакта брикетов реагентов ℓ .

Контроль за развитием процесса осуществляли измерением длины поверхностного слоя и толщины слоя ℓ_s продукта ℓ в месте контакта брикетов. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта при изучении ПРД в электрическом поле представлена на рис. 2.

Диффузионные отжиги при пониженном давлении кислорода проводили в интервале $P_{\text{O}_2} = 1 \div 10^{-5}$ атм. Давление кислорода в системе задава-

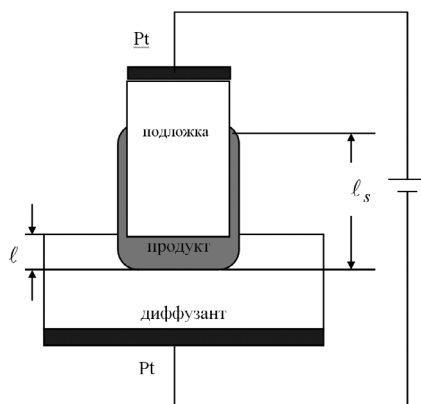


Рис. 2. Схема расположения брикетов исходных веществ и слоя продукта при изучении ПРД в электрическом поле ($U = \text{const}$)

ли электрохимическим кислородным насосом из стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2 + 10 \text{ мол. \% } Y_2O_3$); контролировали при помощи кислородного датчика, изготовленного из того же материала.

Рентгенофазовый анализ продукта реакции выполняли на дифрактометре ДРФ-2.0 в $Co_{K\alpha}$ излучении. Съемку проводили со скоростью $2^\circ/\text{мин}$ в интервале углов 2θ от 5 до 35° .

Микроскопический анализ поверхности и сколов брикетов после отжига проводили с помощью микроскопа МБС-9 при увеличении в 16–56 раз и оптического микроско-

па ПОЛАМ С-112 в проходящем свете при увеличении в 300–420 раз.

Измерение массы брикеты до и после диффузионных отжигов проводили на аналитических весах Sartorius – BL60S с точностью 0,0001 г.

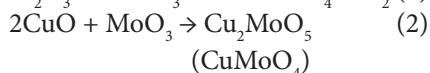
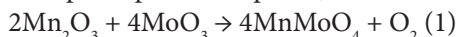
Эффективную плотность образцов определяли по объему и массе образцов, а также методом гидростатического взвешивания. Ее величина варьировалась от 60 до 85 %.

Морфологию подложки и продукта, а также их элементный состав исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-3 с микроанализатором при увеличении 300–3000 раз.

Результаты и обсуждение

Воздействие электрического поля.

Исследовано влияние электрического поля на ПРД (ℓ_s) и скорость твердофазной реакции в целом (ℓ) для двух систем: $CuO-MoO_3$ и $Mn_2O_3-MoO_3$, в которых протекают реакции:



В скобках указан неосновной продукт реакции.

Эксперимент проводили при температуре 600°C в потенциостатических условиях; напряжение на реакционной ячейке варьировали от -400 до $+400$ В при толщине сборки брикетов 5 мм.

За положительное направление пропускания электрического тока принимали такое, когда брикет MoO_3 положительно поляризован, а подложка (CuO , Mn_2O_3) – отрицательно: $(-)$ подложка| MoO_3 , $(+)$, $U > 0$

Зависимости характеристик скорости процесса от напряжения представлены на рис. 3–4.

Для системы $CuO-MoO_3$ было обнаружено, что электрическое поле весьма существенно влияет на скорость поверхностной реакции и суммарную скорость синтеза. Длина поверхностного слоя в зависимости от величины напряжения и направления пропускания электрического тока варьируется от 90 до 1300 мкм, а толщина слоя в месте контакта от 10 до 130 мкм (рис. 3). Таким образом, воздействие электрического поля в диапазоне значений $U = -400 \dots +400$ В позволяет изменить значение ℓ_s в 14 раз, а ℓ – в 13 раз. Это показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции и скорость реакции в целом примерно одинакова.

Как видно на рис. 3, характер воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции и скорость взаимодействия в месте контакта аналогичен. Это свидетельствует о сходном механизме ПРД

и взаимодействия в месте контакта брикетов реагентов. В месте контакта массоперенос осуществляется как за счет поверхностной, так и за счет зернограницной и объемной диффузии. Одинаковый характер воздействия электрического поля на ПРД и на скорость взаимодействия в месте контакта, по-видимому, может быть свидетельством того, что поверхностная диффузия является основным способом массопереноса в данной системе.

Сложный немонотонный характер зависимостей $\ell_s, \ell = f(U)$ можно объяснить в рамках гипотезы об электроосмотическом увлечении MoO_3 противоионами двойного электрического слоя, возникающего на межфазных границах, вдоль которых происходит перенос диффузанта. Суть этой гипотезы подробно изложена в работах [1–2, 5].

Для системы $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ также обнаружено сильное влияние электрического поля на скорость поверхностной реакции (ℓ_s) и реакции в целом (ℓ), рис. 4.

Длина поверхностного слоя в зависимости от величины напряжения и направления пропускания электри-

ческого тока варьируется от 1200 до 2000 мкм, а толщина слоя в месте контакта от 3 до 24 мкм

Таким образом, воздействие электрического поля в диапазоне значений $U = -300 \dots +300 \text{ В}$ позволяет изменить ℓ_s в 1,7 раз, а ℓ – в 8 раз. Это показывает, что интенсивность воздействия электрического поля на скорость поверхностной реакции значительно меньше, чем на скорость реакции в целом.

Вид $\ell_s, \ell = f(U)$ кривых также весьма различен (рис. 4). В области значений напряжения $-80 \dots +50 \text{ В}$ характер воздействия электрического поля на ℓ и ℓ_s противоположен: с увеличением напряжения происходит увеличение толщины слоя в месте контакта реагентов и уменьшение длины поверхностного слоя. Это свидетельствует о различии механизма массопереноса на поверхности и в месте контакта. По-видимому, в данной системе поверхностная диффузия не является основным транспортным потоком, которым, предположительно может быть зернограницная диффузия.

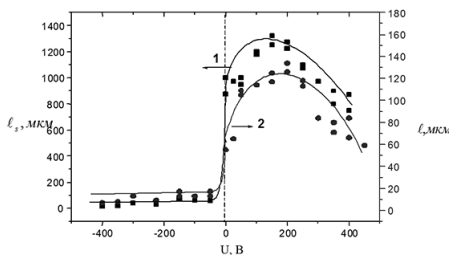


Рис. 3. Зависимость (1) длины поверхностного слоя и (2) толщины слоя в месте контакта брикетов реагентов от напряжения на ячейке $\text{CuO}-\text{MoO}_3$,
 $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ час.

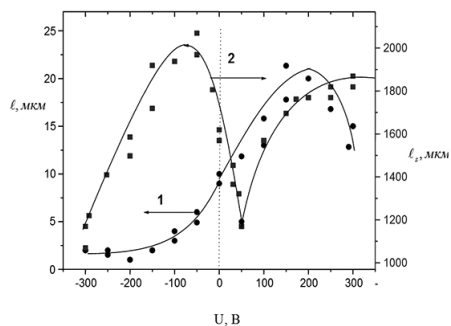


Рис. 4. Зависимость (1) толщины слоя в месте контакта брикетов реагентов и (2) длины поверхностного слоя от напряжения на ячейке $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$,
 $t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч

Влияние активности кислорода в газовой фазе на скорость поверхностных реакций.

Схема расположения брикетов реагентов и продукта реакции при исследованиях реакционной диффузии при различных давлениях кислорода представлена на рис. 5.

В данной серии экспериментов происходило радиальное (двумерное) распространение диффузанта по поверхности подложки.

Для обсуждения результатов из экспериментальных значений ℓ и ℓ_s были рассчитаны константы скорости взаимодействия в месте контакта брикетов реагентов (K) по уравнению и константы скорости по-

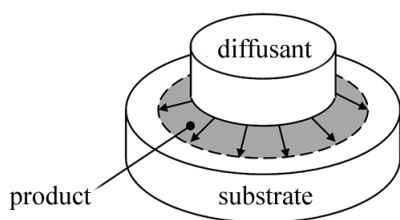


Рис. 5. Схема расположения брикетов реагентов и продукта

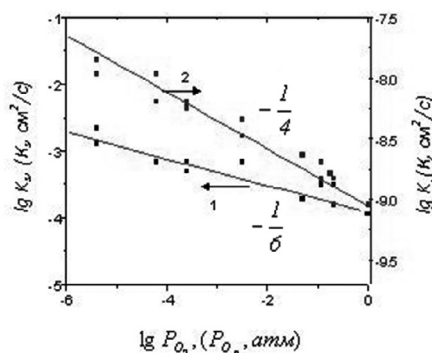


Рис. 6. Зависимость констант K_s и K от давления кислорода в газовой фазе в системе Mn_2O_3 - MoO_3 ($t = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ ч)

верхностной реакции (K_s) по уравнению $K = x\ell^3 + y\ell^2 + z\ell^3/\tau$. Такой вид константы K_s обусловлен тем, что при радиальной диффузии рост поверхностного слоя описывается, как было показано в нашей статье, опубликованной в предыдущем номере журнала, полиномом третьей степени:

$$x\ell_s + y\ell_s^2 + z\ell_s^3 = \Delta G\tau. \quad (3)$$

Зависимости констант скорости от p_{O_2} в логарифмических координатах представлены на рис. 6.

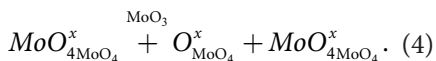
Для системы Mn_2O_3 - MoO_3 значения $d\lg K_s/d\lg P_{\text{O}_2}$ и $d\lg K/d\lg P_{\text{O}_2}$ соответственно составляют $-1/6$ и $-1/4$, а для системы CuO - MoO_3 $-1/8$ и $-1/9$, соответственно.

Таким образом, для обеих систем понижение давления кислорода приводит к увеличению скорости взаимодействия как на поверхности, так и в месте контакта.

Как было убедительно доказано ранее в работах [1–2], основными механизмами массопереноса при синтезе молибдатов являются поверхностная и зернограничная диффузия. Скорость этих реакций пропорциональна концентрации протяженных дефектов и, по-видимому, мало зависит от концентрации точечных дефектов. О справедливости этого утверждения свидетельствует следующий факт. Коэффициент диффузии молибдена в монокристалле PbMoO_4 , определенный методом радиоактивных индикаторов, увеличивается с ростом p_{O_2} : $D_{\text{Mo}} = K \cdot P_{\text{O}_2}^{+1/7}$ [6], что свидетельствует о росте точечных дефектов в молибденовой подрешетке с ростом p_{O_2} . В то же время, скорость реакции образования PbMoO_4 уменьшается с увеличением p_{O_2} [6].

Химическая природа и механизм образования протяженных дефектов в сложных оксидах к настоящему моменту мало изучены. Поэтому количественная интерпретация зависимости скорости поверхностных реакций и реакций в месте контакта синтеза молибдатов к настоящему моменту не представляется возможной.

На качественном уровне увеличение скорости поверхностного взаимодействия с уменьшением p_{O_2} можно объяснить следующим образом. Согласно [7], в решетке сложных оксидов $MeMoO_4$, особенно на межфазных границах, могут содержаться дефекты типа $O_{MoO_4}^x$, способные обеспечить миграцию компонента Мо по следующей схеме:



Подвижная форма – трехгранная пирамида (MoO_3) – обладает свойствами, потенциально облегчающими миграцию Мо:

- во-первых, может вращаться вокруг Мо – вершины за счет обмена кислорода с вакантной позиции;
- во-вторых, пирамидальный центр MoO_3 с трехкоординированным атомом

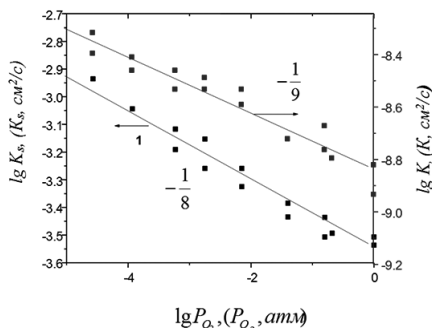
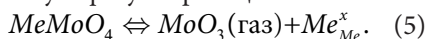


Рис. 7. Зависимость констант K_s и K от давления кислорода в газовой фазе в системе $CuO-MoO_3$ ($t = 600^\circ C$, $\tau = 3$ ч)

Мо принципиально может менять свою форму путем прохождения Мо через центр основания пирамиды, рис. 8 [7].

Логично предположить, что с ростом концентрации дефектов типа $O_{MoO_4}^x$ возрастет скорость массопереноса оксида молибдена через слой продукта реакции и, следовательно, скорость реакции. Дефекты $O_{MoO_4}^x$ могут образоваться при выходе MoO_3 из кристаллической решетки $MeMoO_4$ в газовую фазу по реакции:



Для того чтобы оценить, как влияет уменьшение парциального давления кислорода на равновесие (5), был проведен следующий эксперимент. Предварительно взвешенные брикеты оксида молибдена отожгли в атмосфере кислорода ($p_{O_2} = 1$ атм) и в атмосфере гелия ($p_{O_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм) при температуре $600^\circ C$ и времени 15 час и определили изменение их массы после отжига. Так как брикеты имели разную массу и объем, то изменение массы привели к площади всей поверхности брикетов. Результаты эксперимента приведены в табл. 2.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что убыль массы брикетов в атмосфере гелия примерно в 1,6 раз больше, чем в атмосфере кислорода. Вероятно, увеличение летучести оксида молибдена при понижении

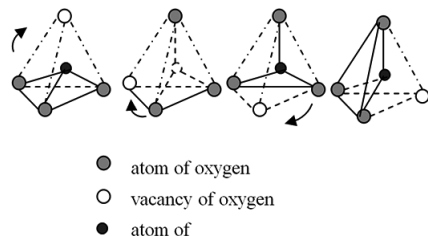


Рис. 8. Инверсия центра MoO_3 [7]

давления кислорода смещает равновесие (5) в сторону продуктов, т. е. увеличивается концентрация дефектов $O_{MoO_4}^x$. Это, в свою очередь, приводит к увеличению скорости массопереноса оксида молибдена через слой продукта реакции и к увеличению скорости реакции, что и наблюдали экспериментально.

Таблица 2

Убыль массы брикетов MoO_3 , отожженных в атмосфере кислорода и гелия,
 $t = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 15\text{ ч}$.

P_{O_2} , атм	1 (кислород)	$3 \cdot 10^{-5}$ (гелий)
$\frac{\Delta m}{S} \cdot 100\text{ \%}$, г/см ³	0,24 %	0,39 %

Оценивая результаты воздействия давления кислорода в газовой фазе на скорость реакций в исследованных системах, отметим также, что близость коэффициентов $dlgK_s/dlgP_{O_2}$ и $dlgK/dlgP_{O_2}$ для системы CuO-MoO₃ может быть свидетельством того, что поверхностная диффузия является основным способом массопереноса в данной системе.

Различие этих же коэффициентов для системы Mn₂O₃-MoO₃, веро-

ятно, связано с тем, что поверхностная диффузия не является основным транспортным потоком при синтезе MnMoO₄. Эти выводы хорошо согласуются с заключением, сделанным нами выше по данным воздействия электрического поля на скорость реакции.

Исследование морфологии подложки и продукта реакции методом электронной микроскопии

Морфология подложки и продукта реакции была исследована методом электронной микроскопии с целью выяснения возможных отличий для исследованных систем.

Система CuO-MoO₃

При взаимодействии CuO и MoO₃ возможно образование двух индивидуальных химических соединений CuMoO₄ и Cu₂MoO₅. Основным продуктом взаимодействия является Cu₂MoO₅, и лишь при длительных отжигах (более 30 ч) в месте контакта брикетов методом РФА зафиксированы следовые количества второй фазы – CuMoO₄. Исследования методом электронной микроскопии дали следующую информацию.

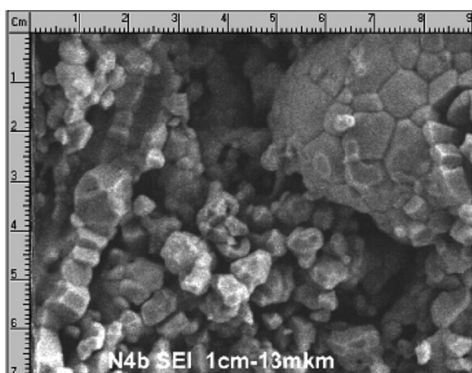


Рис. 9. РЭМ-изображение подложки CuO

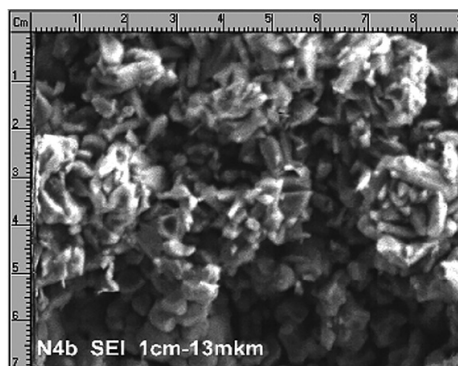


Рис. 10. РЭМ-изображение продукта Cu₂MoO₅

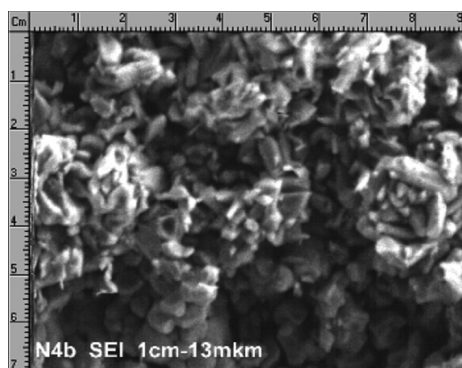


Рис. 11. РЭМ-изображение подложки Mn_2O_3

Зерна подложки CuO имеют форму неправильных многогранников; размер 5,5–13 мкм, рис. 9.

Зерна продукта реакции Cu_2MoO_5 имеют вытянутую форму, размер их варьируется от 2 до 5 мкм в ширину и от 8 до 20 мкм в длину, рис. 10.

Таким образом, в данной системе зерна продукта и подложки довольно близки по размерам, но отличаются формой.

Система Mn_2O_3 - MoO_3

Зерна подложки Mn_2O_3 имеют округлую форму, их средний размер 2,5 мкм, рис. 11.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что характер воздействия электрического поля на скорость поверхностного взаимодействия и скорость реакции в целом одинаков для синтеза молибдата меди и различен для синтеза молибдата марганца.

2. Установлено, что понижение давления кислорода приводит к росту скорости взаимодействия как на поверхности, так и в месте контакта реагентов для систем CuO/MoO_3

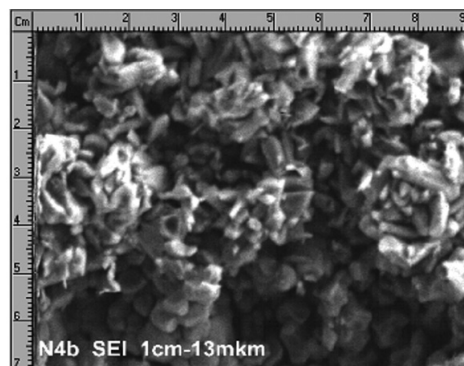


Рис. 12. РЭМ-изображение продукта MnMoO_4 .

Зерна продукта реакции MnMoO_4 также имеют округлую форму, но средний размер их (10 мкм) приблизительно в 4 раза больше, чем размер зерен подложки, рис. 12.

Таким образом, для двух исследованных систем выявлены коренные отличия в морфологии зерен продукта и подложки (форма зерен, соотношение размеров зерен подложка/продукт). Этот факт также косвенно свидетельствует о различии механизма реакционной диффузии в исследованных системах.

и $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$, что может быть связано с ростом концентрации дефектов типа $\text{O}_{\text{MoO}_4}^x$ с уменьшением давления кислорода. Интенсивность воздействия p_{O_2} на скорость поверхностного взаимодействия и скорость реакции в целом близка для синтеза молибдата меди и различается для синтеза молибдата марганца.

3. Методом электронной микроскопии исследована морфология подложки и продукта реакции в системах CuO/MoO_3 и $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$. Установле-

ны различия в форме зерен, а также соотношении размеров зерен продукт/подложка в исследованных системах.

4. Сделано обоснованное предположение, что основным транспор-

тным потоком при синтезе молибдата меди является поверхностная диффузия, в отличие от синтеза молибдата марганца.

1. Neiman A. Ya., Guseva A. F. New Data on Mechanism of Mass Transfer in Solid-State Reactions I. Reactions in an Electric Field. *Kinetics and Catalysis*. 1994;35(II):188–194.
2. Neiman A. Ya., Guseva A. F. New Data on the Mechanism of Mass Transfer in Solid-Phase Reactions: II. Chemical and Electrochemical Surface Phenomena. *Kinetics and Catalysis*. 1999;40(I):38–49.
3. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V. Surface Reaction in the course of molibdates and tungstates formation. *Solid State Ionics*. 2001;141–142:321–329.
4. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V., Sukhankina I. V. Reactive Surface Diffusion durin Synthesis of Molybdates and Tungstates: The Role of Phase Constitution of Product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50:319–324.
5. Neiman A. Ya., Guseva A. F. Electrochemical approach to solid state reactions and interphase phenomena. *Russian J. of Electrochemistry*. 1993;29(11):1388–1395.
6. Neiman A. Ya., Fedorova L. M., Afanasyev A. A. Point defect interaction in PbMoO_4 . *Inorgan. Materials*. 1986;22(5):811–815
7. Neiman A. Ya. Cooperative transport in oxides: Diffusion and migration processes involving Mo (VI), W (VI), V (V) and Nb (V). *Solid State Ionics*. 1996;83:263–273.